

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AN 1971-29180S [17] WPINDEX
TI Benzylidene sorbitol.
DC E14 G04
PA (SHIV) NEW JAPAN CHEM CO LTD
CYC 4
PI DE 2048861 A (197117) *
FR 2065001 A (197141)
GB 1291819 A (197240)
JP 48043748 B (197401)
DE 2048861 B 19740606 (197424) <--
PRAI JP 1969-80076 19691006
IC C07C013-04; C07D013-04
AB DE 2048861 A UPAB: 19930831
This is prepared by reaction of an aqueous solution of sorbitol with
benzaldehyde in the presence of a water extracting catalyst.
Cyclohexane is added in proportion 5-20 wt. parts based on
benzaldehyde. The reaction is heated, with stirring and an azeotrope of
cyclohexane and water is distilled, condensed and separated. The water is
removed and the cyclohexane recycled.
FS CPI
FA AB
MC CPI: E07-A04; G04-B

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 07 d 15/00

16 E 44

昭48-43748

C 07 d 15/04

16 E 612

特 許 公 報

④ 公告 昭和48年(1973)12月20日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑤ ジベンジリデンソルビトールの製造法

① 特 願 昭44-80076

② 出 願 昭44(1969)10月6日

③ 発 明 者 村井孝一

京都府乙訓郡長岡町東台28の
13

同 赤染義一

京都市伏見区深草大亀谷万砦敷町
145

同 調子康雄

宇治市宇治藩山39の101

同 小林裕明

京都市伏見区向島庚申町34向陽
寮内

同 辻厚雄

宇治市横島町北内7

⑦ 出 願 人 新日本理化株式会社

京都市伏見区葭島矢倉町13

同 内山宏司

枚方市村野362の19

同 浜田憲三

京都市伏見区日野畑出町40

⑧ 代 理 人 弁理士 三枝八郎 外2名

発明の詳細な説明

本発明はジベンジリデンソルビトールの製造方法に関し、更に詳しくはソルビトール水溶液とソルビトール1モル当り0.8～2モルのベンズアルデヒドとを、シクロヘキサンおよび炭素数6～10の飽和炭化水素の1種または2種以上の存在下に反応せしめることを特徴とするジベンジリデンソルビトールまたはこれを主体とするモノベンジリデンソルビトールとの混合物の製造方法に係るものである。

従来ジベンジリデンソルビトールはソルビトール1モルとベンズアルデヒド2モルとの脱水縮合

反応により製造されている。ジベンジリデンソルビトールは一般に有機溶剤に対しゲル化能を有するので従来溶媒としては水が使用されている。即ちソルビトール水溶液とベンズアルデヒドによるバルグ合成法が使用されている。然し乍らこの従来の製造方法によれば溶媒として水を使用するために反応時間が極端に長く(脱水反応のため)、収率が低くしかも反応生成物が全体に固化し反応容器からの取り出しが著しく困難であるという難

10 点も存在する。
本発明者は上記従来の難点に注目し之等従来の難点を解消せしめ得る製造方法を開発すべく研究を続けて来たが、この研究に於いて従来の通説とは全く正反対の驚くべき新事実即ちジベンジリデンソルビトールによつてゲル化されない有機溶剤が若干存在することを見出した。即ちシクロヘキサン及び炭素数6～10の飽和炭化水素が一般の定説に反しジベンジリデンソルビトールによつて全くゲル化されないと言う新しい事実を見出した。
20 しかし乍らソルビトール自体は常温では固体であり且つ上記シクロヘキサン及び炭素数6～10の飽和炭化水素はソルビトールに対しては殆んど溶解性を有しないため、反応に際してはこれを水溶液として用いる必要がある。而して本発明者は引
25 き続く研究に於てこれ等有機溶剤を水と併用して共沸混合物として水を除去出来れば実質的に水の悪影響が除去出来るかも知れないとの全く新しい着想に到り、この着想に基きこれ等有機溶剤の1つ1つについて水との共沸性について実験的研究をつづけた所これ等溶剤は水と各々共沸することを見出し、これ等各新事実の発見に基いて本発明を完成するに至つたものである。

35 本発明実施に際してはデカンター付冷却器、温度計、ガス導入口、攪拌器を有する反応器にソルビトール水溶液、ベンズアルデヒド及びシクロヘキサン又は炭素数6～10の飽和炭化水素の夫々所定量を仕込み反応器の系内を不活性ガス例えば

(2)

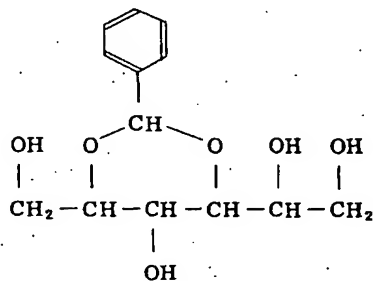
特公 昭48-43748

3

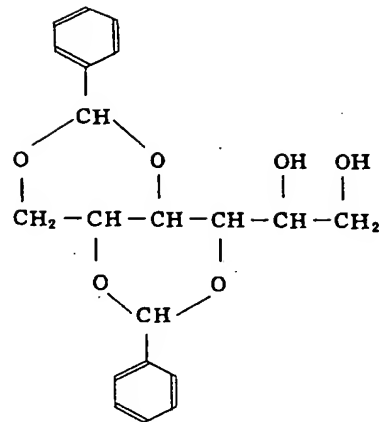
窒素ガスにより置換した後充分に攪拌する。この際不活性ガスで置換することによりベンズアルデヒドの酸化を防ぎ着色を防止することが出来る。

しかる後強酸性の硫酸、塩酸又は磷酸の公知の触媒をベンズアルデヒドとソルビトールの混合物 5 に対し 0.1 ~ 1.0 重量%程度添加し攪拌を続行しつつ反応系内の温度を共沸点まで上昇させる。反応の進行につれて溶媒と共沸してくる系内の水及び縮合により生ずる縮合水はデカンター付冷却器により系外に取り出す。この操作を約 5 時間続け 10 ることにより系外に取り出す。この操作を約 5 時間続けることにより系内の水は完全に除かれ、ジベンジリデンソルビトールまたはこれを主体とするモノベンジリデンソルビトールのパール状粒子が析出して来る。冷却後スラリー状の反応生成物 15 を中和、水洗、濾過により反応混合物中の酸触媒を除去し乾燥しパール状白色粉末固体を得ることが出来る。

本発明法で得られるモノベンジリデンソルビトール並びにジベンジリデンソルビトールは下記の 20 構造式を有する。即ちモノベンジリデンソルビトールはソルビトールの 2・4 位の炭素原子に結合した OH 基に 1 モルのベンズアルデヒドが縮合したものであり、またジベンジリデンソルビトールはソルビトールの 1・3 位の炭素原子に結合した 25 OH 基と 2・4 位の炭素原子に結合した OH 基とそれぞれ 1 モルのベンズアルデヒドが縮合したものである。



4



ジベンジリデンソルビトール

本発明者の研究に依れば水溶性有機極性溶剤を更に反応系に添加する時は、反応が一層促進されより短時間及び／又はより高収率で目的物を取得出来ることを認めた。斯かる水溶性有機極性溶剤としては N・N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、スルホラン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の 1 種又は 2 種以上を使用出来る。使用量は通常シクロヘキサンに対し 0.5 ~ 2.0 重量%好ましくは 1 ~ 1.0 重量%の範囲である。

本発明に於いて使用するソルビトール水溶液としては通常 60 ~ 80 %濃度の水溶液が使用される。ベンズアルデヒドはソルビトール 1 モルに対し 0.8 ~ 2 モルの割合で使用される。2 モル使用するのが最も好ましく之によつてジベンジリデンソルビトールを選択的に高収率で得ることが出来る。2 モル以下の量でもモノの生成量は少くジベンジリデンソルビトールを主体とする両者の混合物が得られ、良好なゲル化能を有しており混合物のままで使用出来る。たとえばソルビトール 1 モルに対しベンズアルデヒドを 1 モル使用した時でも生成物はジベンジリデンソルビトールを多く含みモノベンジリデンソルビトールの生成量は遙かに少ない。これはソルビトールにベンズアルデヒドが附加してモノベンジリデンソルビトールになるよりも、モノベンジリデンソルビトールに更にベンズアルデヒドが附加してジベンジリデンソルビトールになる反応の方が生じ易いためと考えられる。即ちソルビトールとベンズアルデヒドとを

(3)

特公 昭48-43748

5

反応せしめるとこれ等両者がすべて反応してモノベンジリデンソルビトールとなるものではなく、ソルビトールとベンズアルデヒドの反応により生じたモノベンジリデンソルビトールが更に未反応で存在するベンズアルデヒドと反応してジベンジリデンソルビトールとなるものである。このためにソルドール1モルに対し0.8モルのベンズアルデヒドを反応させても本発明に於いてはジベンジリデンソルビトールを主体とするモノベンジリデンソルビトールとの混合物が取得出来るのである。しかしベンズアルデヒドをソルビトール1モル当り2モルを越えて使用するとトリベンジリデンソルビトールの副生量が増大しジベンジリデンソルビトールの生成量が減少するから避けなければならない。

又触媒としては公知の各種の脱水性触媒が使用され濃硫酸、35%程度の塩酸、80~90%の磷酸パラトルエンスルホン酸等を具体例として例示出来る。

本発明法に依れば、系内の水及び反応により生ずる縮合水は反応中共沸により除去されるため、次の様な利点がある。即ち

- (イ) 従来法に比し反応収率が顕著に向上する。
- (ロ) 反応時間が約5時間程度で良く、従来法の一昼夜に比し著しく短縮することが出来る。
- (ハ) ベンズアルデヒドをソルビトール1モル当り2モル以下使用することによりトリベンジリデンソルビトールの副生を伴わず、ジベンジリデンソルビトール或は之を主体とするモノベンジリデンソルビトールとの混合物を高収率で取得出来る。
- (ニ) 反応生成物はスラリー状の混合状態で得られ、従つて目的生成物の分離が極めて容易に行なえる。
- その他
- (ホ) 有機溶媒を使用することにより生成物が触媒により着色することを防止出来る。
- (ヘ) 使用する溶媒はこれを再使用するに際しては特に障害は存在しない。
- 等の優れた利点が存在し工業的に極めて有利である。

以下に実施例を示して本発明法を具体的に説明する。但し下記各実施例に於いては反応生成物の同定に際しては次のような方法に依つた。即ち反応生成物を酢酸鉛によるグリコール酸化し、次いで核磁気共鳴吸収スペクトルにより決定した。

実施例 1

6

70%ソルビトール水溶液	64g
ベンズアルデヒド	53g
濃硫酸	3g
シクロヘキサン	500ml

デカンター付冷却器、温度計、ガス導入口、攪拌器をとりつけた反応容器にソルビトール水溶液、ベンズアルデヒドシクロヘキサンを上記規定量仕込み、系内を窒素ガスで置換し十分系内を攪拌しながら、濃硫酸を除々に加えた後、系の温度を水とシクロヘキサンの共沸点70~80℃まで上昇させる。反応の進行につれて出てくる縮合水及び系内の水はデカンターにより系外に除去する。この操作を約5時間行なうことにより反応系内の水は完全に除かれ反応は終了する。

ただちに反応混合物を室温まで冷却し、中和、水洗、濾過によつて反応混合物中の酸を除き熱水で数回洗浄したものを乾燥しパール状のジベンジリデンソルビトール白色粉末固体64gを得た。対理論収率72%、アセタール価312.9(ジベンジリデンソルビトールの理論値313.1)

元素分析値は次の通りである。

実測値	計算値
C: 67.05%	67.03%
H: 6.39%	6.19%

実施例 2

70%ソルビトール水溶液	64g
ベンズアルデヒド	53g
濃硫酸	3g
シクロヘキサン	500ml
ジメチルスルホキシド	15ml

ジメチルスルホキシドを15ml添加した他は、実施例1と同様の操作で生成物ジベンジリデンソルビトール73.5gを得た。)

対理論収率82.5%アセタール価311.1

実施例 3

70%ソルビトール水溶液	54.2g
ベンズアルデヒド	17.6g
濃硫酸	0.7g
シクロヘキサン	400ml
メタノール	100ml

メタノールを100ml添加した他は、実施例1と同様の操作で生成物28.9gを得た。生成物の組成はアセタール価による分析でジベンジリデンソルビトール23.8g(82.5%)、モノベンジリ

(4)

特公 昭48-43748

7

8

デンソルビトール 5.1 g (17.5%)であつた。

を主体とするモノベンジリデンソルビトールとの
混合物の製造方法。

⑦特許請求の範囲

1 ソルビトール水溶液とソルビトール 1 モル当り

0.8 ~ 2 モルのベンズアルデヒドとを、シクロヘ

キサンおよび炭素数 6 ~ 10 の飽和炭化水素の 1

種又は 2 種以上の存在下に反応せしめることを特
徴とするジベンジリデンソルビトールまたはこれ

⑧引用文献

J. Ame. Chem. Soc. 64 (1942)

第1493 ~ 1497 頁